

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-020514

(43)Date of publication of application : 24.01.1995

(51)Int.Cl.

G02F 1/35  
G08G 73/00

(21)Application number : 05-188781

(71)Applicant : OSAKA GAS CO LTD

(22)Date of filing : 30.06.1993

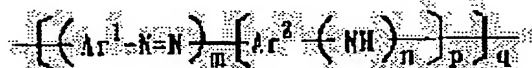
(72)Inventor : YOKOMICHI TAISUKE

## (54) NONLINEAR OPTICAL MATERIAL

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a nonlinear optical material having excellent film forming property and formability and showing high third-order nonlinear susceptibility and nonlinear optical characteristics which is useful as a material for various kinds of optical elements.

**CONSTITUTION:** This nonlinear optical material contains a polymer having a repeating unit expressed by formula in which an azo group as the main chain is bonded with conjugate aromatic rings or conjugate heterorings. This material is useful for various kinds of optical elements such as optical bistable element higher generating elements etc., which uses a third-order harmonic optical effect. In formula, Ar<sup>1</sup> and Ar<sup>2</sup> are conjugate aromatic rings such as benzen, naphthalene, etc., or conjugate heterorings such as pyrrole, pyridine, etc., (m) is an integer ≥1, (n) is 0 or 1, (p) is 0 or an integer ≥1, and (q) is an integer ≥2. When (n) is 1, (p) is an integer ≥1.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-20514

(43) 公開日 平成7年(1995)1月24日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/35	5 0 4	9316-2K		
C 0 8 G 73/00	N T B			

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平5-188781

(22) 出願日 平成5年(1993)6月30日

(71) 出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(72) 発明者 横道、泰典

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪  
瓦斯株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鐵田 充生 (外1名)

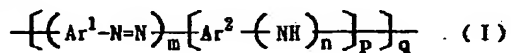
(54) 【発明の名称】 非線形光学材料

(57) 【要約】

【目的】 成膜性、成形性に優れ、高い三次の非線形感受性及び非線形光学特性を示し、各種光素子の材料として有用な非線形光学材料を得る。

【構成】 非線形光学材料は、主鎖のアゾ基と共役系芳香環や共役系複素環とが結合した下記式 (I) で表される繰返し単位を有する高分子を含み、三次非線形光学効果を利用する光双安定素子、高調波発生素子等の各種光素子の材料として有用である。

【化1】



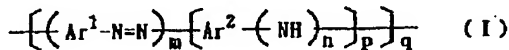
(式中、 $\text{Ar}^1$  および  $\text{Ar}^2$  は、ベンゼン、ナフタレンなどの共役系芳香環又はピロール、ビリジンなどの共役系複素環を示す。 $m$  は1以上の整数、 $n$  は0又は1、 $p$  は0又は1以上の整数、 $q$  は2以上の整数を示す。ただし、 $n$  が1であるとき  $p$  は1以上の整数である)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)で表される繰返し単位を有する高分子を含む非線形光学材料。

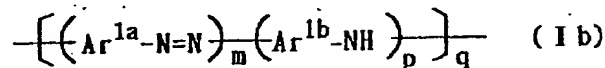
【化1】



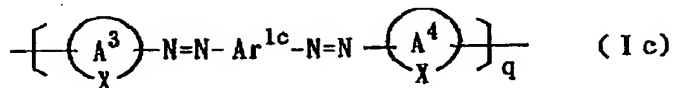
(式中、 $\text{Ar}^1$ および $\text{Ar}^2$ は置換基を有していてもよい共役系芳香環又は置換基を有していてもよい共役系複素環であって、 $m$ および $p$ により異なってもよく、 $m$ は1以上の整数、 $n$ は0又は1、 $p$ は0又は1以上の整数、 $q$ は2以上の整数を示す。ただし、 $n$ が1であるとき $p$ は1以上の整数である)

【請求項2】  $\text{Ar}^1$ および $\text{Ar}^2$ が1以上の芳香環を含む共役系芳香環、または窒素原子を含む5又は6員複素環である請求項1記載の非線形光学材料。

【請求項3】  $m$ が1~5の整数、 $n$ が0又は1、 $p$ が0又は1である請求項1記載の非線形光学材料。 \*



(式中、 $\text{Ar}^{1a}$ および $\text{Ar}^{1b}$ は同一又は異なって置換基を有していてもよい2以上の芳香環を含む共役系縮合環を示し、 $m$ は1~3の整数、 $p$ は0又は1、 $q$ は2以上の整数を示す) \*



(式中、 $\text{A}^3$ 環および $\text{A}^4$ 環は同一又は異なって置換基を有していてもよい5又は6員複素環を示し、 $X$ は酸素原子、硫黄原子または窒素原子を示し、 $\text{A}^3$ 環及び $\text{A}^4$ 環が5員複素環であるとき、窒素原子は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アシル基、アリール基、アラルキル基、アルキルスルホニル基またはアリールスルホニル基を有している。 $\text{Ar}^{1c}$ は置換基を有していてもよい1以上の芳香環を含む共役系芳香環、 $q$ は2以上の整数を示す)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、主鎖にアゾ基を有し、光双安定素子等の各種光素子用素材として優れた性能を有する非線形光学材料に関する。

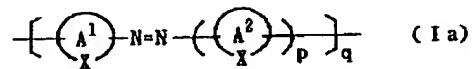
【0002】

【従来の技術】非線形光学材料は、第二高調波発生(SHG)、第三高調波発生(THG)等、光の周波数を変換する機能や光強度による屈折率変化等の機能を有しており、これらの特性を生かした各種光素子の素材として利用することができる。中でも、三次の非線形光学効果を利用した光双安定素子は、光メモリ、光フリップフロ

2

\*【請求項4】 高分子が下記式(1a)で表される繰返し単位を有する請求項1記載の非線形光学材料。

【化2】



(式中、 $\text{A}^1$ 環および $\text{A}^2$ 環は同一又は異なって置換基を有していてもよい5又は6員複素環を示し、 $X$ は酸素原子、硫黄原子または窒素原子を示し、 $\text{A}^1$ 環及び $\text{A}^2$ 環が5員複素環であるとき、窒素原子は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アシル基、アリール基、アラルキル基、アルキルスルホニル基またはアリールスルホニル基を有している。 $p$ は0又は1、 $q$ は2以上の整数を示す)

【請求項5】 高分子が下記式(1b)で表される繰返し単位を有する請求項1記載の非線形光学材料。

【化3】

\*【請求項6】 高分子が下記式(1c)で表される繰返し単位を有する請求項1記載の非線形光学材料。

【化4】

30 ップ、光コンバレータ、光ADコンバータ、光中継器等への応用が期待されることから、大きな三次の非線形光学効果を有する材料の開発が行われている。特に、有機の非線形光学材料は、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP)等の無機非線形光学材料に比べ、一般的に、非線形光学定数が大きいこと、応答速度が速いこと、レーザ耐性が優れていること、等の長所を有していることから、幅広い材料検索が行われている。

【0003】ところで、これらの非線形光学材料を用いた各種素子を素子化するにあたっては、大型結晶の育成や薄膜結晶化等が必要となる。このため、このような結晶化或いは成膜に適した材料の開発が試みられている。

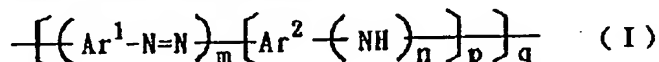
40 【0004】例えば、特開平1-217328号公報には、イオン性ポリマー中へ、分子内に陽イオンを有する $\pi$ 電子共役系化合物を分散した非線形光学材料が開示されている。また、特開昭63-175837号公報には、ポリマーの主鎖中に非線形光学効果を有する色素を有する非線形光学材料が提案されている。しかし、これらのポリマー系材料では、未だ十分な三次の非線形光学効果が得られていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、成膜性に優れ、しかも、高応答性・高効率の三次非線形光学効果を示す非線形光学材料を提供することにある。

【0006】

【発明の構成】本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討の結果、主鎖のアゾ基と共役系芳香環や共役系\*



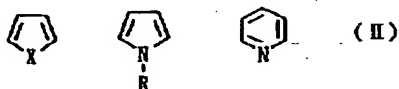
(式中、 $\text{Ar}^1$ および $\text{Ar}^2$ は置換基を有していてもよい共役系芳香環又は置換基を有していてもよい共役系複素環であって、 $m$ および $p$ により異なってもよく、 $m$ は1以上の整数、 $n$ は0又は1、 $p$ は0又は1以上の整数、 $q$ は2以上の整数を示す。ただし、 $n$ が1であるとき $p$ は1以上の整数である)

前記式(I)において、 $\text{Ar}^1$ および $\text{Ar}^2$ で表される共役系芳香環を構成する芳香族化合物としては、例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ナフタセン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ベリレン、インダセンなどが挙げられる。好ましい共役系芳香環には、1~4、特に1又は2程度の芳香環、例えばベンゼン環、ナフタレン環が含まれる。

【0008】共役系複素環を構成する複素環化合物としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子から選ばれた少なくとも1つのヘテロ原子を有する複素環を含む化合物、例えば、チオフェン、フラン、ピロール、オキサゾール、チアゾール、イミダゾール、ピラゾール、イソチアゾール、イソオキサゾールなどの5員複素環を含む化合物；ピリジン、ピリダジン、ピラジン、インドール、キノリン、カルバゾール、フェナントロリンなどの6員複素環を含む化合物などが挙げられる。

【0009】好ましい複素環を有する化合物には、例えば、下記式(II)で表される化合物が含まれる。

【化6】



(式中、 $X$ は酸素原子又は硫黄原子を示し、 $R$ は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アシル基、アリール基、アラルキル基、アルキルスルホニル基またはアリールスルホニル基を示す)

前記式(II)で表される化合物において、 $X$ は窒素原

\*複素環とが結合した高分子が高い三次非線形光学効果を示すことを見だし、本発明を完成した。

【0007】すなわち、本発明の非線形光学材料は、下記式(I)で表される繰返し単位を有する高分子を含む。

【化5】

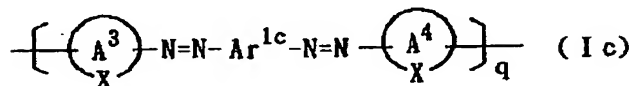
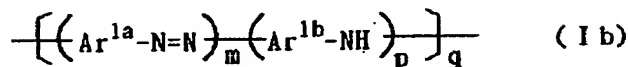
子である場合が多い。前記アルキル基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、tert-ブチル、ヘキシル、オクチルなどの炭素数1~10程度アルキル基が含まれる。アルケニル基には、例えば、ビニル、アリル、プロベニル、イソプロベニル基などが含まれる。アシル基には、例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル基などが含まれる。アリール基には、例えば、フェニル、ナフチル、ピフェニルおよびこれらの誘導体などが含まれる。アラルキル基には、例えば、ベンジル基などが含まれ、アルキルスルホニル基としては、メチルスルホニル、エチルスルホニルなどが挙げられ、アリールスルホニル基としては、フェニルスルホニル、ナフチルスルホニルなどが挙げられる。

【0010】芳香環又は複素環に置換していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子(例えば、フッ素、塩素、臭素など)、アルキル基(例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチルなどの炭素数1~6程度の低級アルキル基など)、ヒドロキシ基、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシなどの炭素数1~6程度の低級アルコキシ基など)などが含まれる。これら置換基の置換位置は特に制限されない。置換基の数は、例えば、1~3程度である。

【0011】前記 $\text{Ar}^1$ および $\text{Ar}^2$ は、 $m$ および $p$ の繰返しにより異なってもよい。好ましい $m$ は1~5、特に1~3程度である。 $n$ は0又は1であり、好ましい $p$ は0~3、特に0又は1程度である。 $q$ は2以上、好ましくは5~10000、さらに好ましくは10~10000程度である場合が多い。ただし、 $n$ が1であるとき $p$ は1以上の整数である。

【0012】好ましい共役系高分子は、下記式(Ia)、(Ib)又は(Ic)で表される繰返し単位を含んでいる。

【化7】

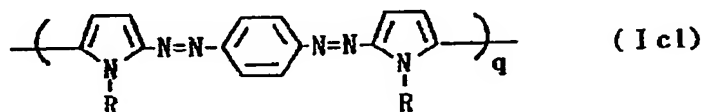
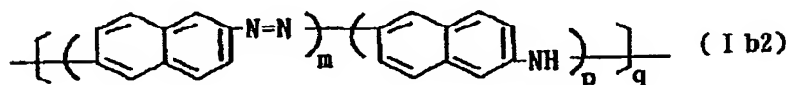
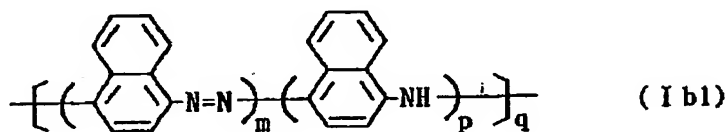
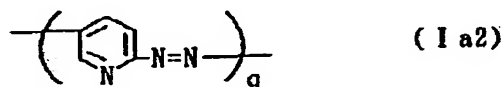
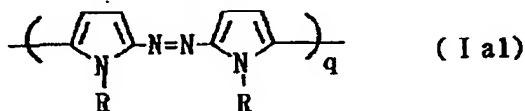


(式中、A<sup>1</sup>環、A<sup>2</sup>環、A<sup>3</sup>環およびA<sup>4</sup>環は同一又は異なって置換基を有していてもよい5又は6員複素環を示し、Xは酸素原子、硫黄原子または窒素原子を示し、A<sup>1</sup>～A<sup>4</sup>環が5員複素環であるとき、窒素原子は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アシル基、アリール基、アラルキル基、アルキルスルホニル基またはアリールスルホニル基を有している。Ar<sup>1a</sup>およびAr<sup>1b</sup>は同一又は異なって置換基を有していてもよい2以上の芳香\*

\*環を含む共役系縮合環を示し、Ar<sup>1c</sup>は置換基を有していてもよい1以上の芳香環を含む共役系芳香環を示す。mは1～3の整数、pは0又は1、qは2以上の整数を示す)

本発明の非線形光学材料の一例をより具体的に示すと、非線形光学材料には、例えば、下記(I a1)～(I c1)の繰返し単位を有する高分子が含まれる。

【化8】



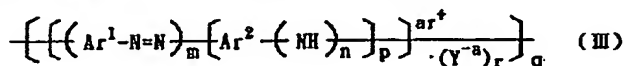
(式中、R、m、p及びqは前記に同じ)

本発明の共役系高分子は、塩を形成してもよい。共役系高分子の塩としては、例えば、有機カルボン酸塩(例えば、酢酸、プロピオン酸、辛酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸などとの塩)、スルホン酸塩(例えば、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスル

ホン酸、トリクロロメタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸などとの塩)；無機酸塩(例えば、塩酸、硫酸、フッ化水素酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、過塩素酸、テトラフルオロホウ酸、フッ化砒素酸などとの塩)などが挙げられる。

【0013】本発明の共役系高分子には、ドーパントが

ドーピングされていてもよい。ドーバントがドーピングされた共役系高分子は、例えば、下記式(III)で表\*



(式中、Yは陰イオン、aは陰イオンの価数を示す。aは1~3の整数、rは0.001~2を示す。Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、m、n、pおよびqは前記に同じ)

前記式(III)で表される繰返し単位を含む高分子において、好ましい陰イオンの価数aは1又は2、特に1であり、rは0.002~2、好ましくは0.01~1程度である。

【0014】Yで表される陰イオンとしては、例えば、有機酸イオン(例えば、p-トルエンスルホン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、エタンスルホン酸イオン、トリクロロメタンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオンなど)；ハロゲンイオン(例えば、フッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン)；無機酸イオン(例えば、過塩素酸イオン、テトラフルオロボウ酸イオン、フッ化硼酸イオン、硫酸イオン、塩化鉄イオンなど)などが挙げられる。これらの陰イオンは、一種又は二種以上、前記高分子にドーピングされていてもよい。ドーバントとしては、前記陰イオンに対応する酸や塩(例えば、ナトリウム塩、カリウム塩など)などが使用できる。

【0015】ドーピングは、慣用の方法、例えば、後述する支持電解質溶液中で通電する電解酸化重合法により行なうことができる。また、前記式(III)で表される高分子は、前記式(I)で表される高分子を、前記Xで表される陰イオンに対応する化合物、例えば、濃塩酸、濃硫酸、有機酸やスルホン酸とその塩などの液状化合物に浸漬したり、ハロゲンなどの気体状化合物の蒸気※

\*される繰返し単位を含む。  
【化9】

※に晒すことによっても得ることができる。

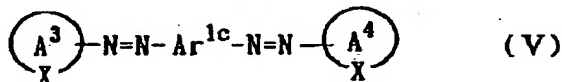
【0016】ドーピングした共役系高分子は、三次非線形光学特性を損なわない範囲で、イオン性ポリマーに分散或いは相溶させてもよい。このようなイオン性ポリマーとしては、例えば、スルホン酸やカルボン酸或いはその塩を分子内に有するポリマーが挙げられる。具体的には、例えば、ポリスルホン酸やポリ(メタ)アクリル酸またはそれらの塩；スチレン-スルホン化スチレン共重合体、メタクリル酸メチル-アクリル酸ナトリウム共重合体などの前記ポリマーを成分として含む共重合体等が例示される。

【0017】なお、上記とは逆に、ドーバントがドーピングされた高分子を電解還元反応に供すると、前記式(I)で表される高分子を得ることができる。

【0018】本発明の共役系高分子には、非線形光学効果を有する色素がドーピングされていてもよい。このような色素としては、例えば、シアニン色素、メロシアニン色素；カロチン、ビキシン、レチナール等の天然ポリエンなどが挙げられる。

【0019】前記式(I)で表される高分子は、前記繰返し単位に対応する化合物又はその塩を重合することにより製造できる。例えば、前記式(Ia)で表される高分子のうちp=1の高分子は、下記式(IV)で表される化合物を重合することにより製造できる。また、前記式(Ic)で表される高分子は、下記式(V)で表される化合物を重合することにより製造できる。

【化10】



(式中、A<sup>1</sup>環~A<sup>4</sup>環、Ar<sup>1c</sup>及びXは前記に同じ)重合には、電解酸化重合法および化学的酸化重合法のいずれも利用できる。電解酸化重合は、前記式(IV)で表される化合物、例えば、2,2'-アゾピロールなどや、前記式(V)で表される化合物、例えば、1,4-ビス(2-ピロリルアゾ)ベンゼンなどを支持電解質を含む電解液中で重合することにより行なうことができる。

【0020】支持電解質としては、溶媒に可溶であり、イオンに解離し易い塩が好ましく、例えば、過塩素酸テトラエチルアンモニウム、過塩素酸テトラブチルアンモ

ニウム、過塩素酸リチウムなどの過塩素酸塩；テトラフルオロボウ酸ナトリウム、テトラフルオロボウ酸リチウム、テトラフルオロボウ酸テトラエチルアンモニウム、テトラフルオロボウ酸テトラブチルアンモニウムなどのテトラフルオロボウ酸塩；ヨウ化リチウムなどのヨウ素酸塩、臭化リチウムなどの臭化水素酸塩、塩化リチウムなどの塩酸塩などが含まれる。好ましい支持電解質には、過塩素酸テトラブチルアンモニウムなどの過塩素酸塩；テトラフルオロボウ酸テトラエチルアンモニウム、テトラフルオロボウ酸テトラブチルアンモニウムなどのテトラフルオロボウ酸塩が含まれる。

【0021】支持電解質の濃度は、通常、0.01～1.0モル/L、好ましくは0.05～0.5モル/L程度である。

【0022】溶媒としては、前記支持電解質に対する良溶媒、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類；テトラヒドロフランなどのエーテル類；プロピレンカーボネートなどカーボネート類；ニトロメタン、ニトロエタン、ニトロベンゼンなどのニトロ化合物；アセトニトリルなどのニトリル類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類；これらの混合溶媒などが挙げられる。溶媒の使用量は、前記支持電解質の濃度に応じて選択できる。

【0023】前記式(IV)(V)で表される化合物又はその塩の使用量は、特に制限されないが、0.01～1モル/L、好ましくは0.1～0.5モル/L程度である場合が多い。

【0024】電解酸化重合は、定電位法、定電流法および電位走査法などにより行なうことができ、2極法又は参照電極を用いる3極法であってもよい。電流密度は、例えば、0.1～10mA/cm<sup>2</sup>程度、電位は、例えば、0.3～1V(vs Ag/AgCl)程度である。

【0025】このようにして電解酸化重合すると、陽極の表面に高分子がフィルム状に堆積する。そのため、電解酸化重合により、非線形光学効果を有する薄膜を形成できる。しかも、電解酸化のための電流密度、電位や通電時間を調整することにより、膜厚を容易かつ精度よく制御できる。

【0026】化学的酸化重合法は、重合開始剤の存在下で行なうことができる。重合開始剤としては、酸(例えば、塩酸、硫酸など)；酸化剤(例えば、塩化第二鉄、過塩素酸第二鉄、塩化銀、過塩素酸銀、塩化第二銅、過塩素酸銅、テトラフルオロホウ酸銅などの遷移金属塩、過酸化水素、ベンゾキノン、ナフトキノンなどのキノン類など)が挙げられる。これらの重合開始剤のうち、酸化剤、例えば、塩化第二鉄、過塩素酸第二鉄などの第二鉄化合物、塩化銀、過塩素酸銀などの銀化合物を使用する場合が多い。重合開始剤の濃度は、前記前記式(IV)(V)で表される化合物又はその塩(モノマー)1モルに対して1ミリモル～5モル、好ましくは1～4モル程度である。

【0027】反応は、通常、溶媒の存在下で行なわれる。溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類；塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素類；テトラヒドロフランなどのエーテル類；プロピレンカーボネートなどカーボネート類；ニトロメタン、ニトロエタン、ニトロベンゼンなどのニトロ化合物；アセトニトリルなどのニトリル類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミ

ド類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類；これらの混合溶媒などが挙げられる。

【0028】溶媒の使用量は、特に制限されないが、前記式(IV)(V)で表される化合物又はその塩の濃度が、0.01～1モル/L、好ましくは0.1～0.5モル/L程度となる量である場合が多い。

【0029】重合温度は、還流温度以下、例えば、-30～100℃、好ましくは-10～90℃程度であり、重合時間は、例えば、0.5～24時間、好ましくは2～12時間程度である。

【0030】重合により生成したポリマーを回収し、溶媒洗浄などの精製手段により精製することにより、本発明の共役系高分子を得ることができる。なお、ポリマーは、重合に伴って反応系から析出する場合がある。この場合、生成した析出物は、濾過などの簡便な方法で回収できる。

【0031】なお、前記式(V)で表される新規化合物は、A'環及び/又はA'環に対応する複素環化合物(例えば、ピロールなど)と、Ar<sup>16</sup>に対応するアリーレン基を有するビスジアゾニウム塩とを、溶媒中でカップリングすることにより得られる。前記ビスジアゾニウム塩は、Ar<sup>16</sup>に対応するジアミノアリーレン化合物を慣用的方法によりテトラゾ化することにより得ることができる。テトラゾ化反応混合液は、そのままカップリング反応に供することもできるが、酸、例えば、テトラフルオロホウ酸、テトラフルオロホウ酸ナトリウムなどの水溶液を添加し、ビスジアゾニウム塩として単離してカップリング反応に供するのが好ましい。

【0032】カップリング反応は、例えば、不活性ガス雰囲気中、前記複素環化合物と溶媒との溶液を冷却し、複素環化合物1モルに対して、ビスジアゾニウム塩化合物0.4～0.6モル程度を徐々に添加することにより行なうことができる。

【0033】反応溶媒としては、非プロトン性溶媒、例えば、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素類；テトラヒドロフランなどのエーテル類；プロピレンカーボネートなどカーボネート類；アセトニトリルなどのニトリル類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類；これらの混合溶媒などが挙げられる。溶媒の使用量は、例えば、複素環化合物の濃度が0.01～0.5モル/L、好ましくは0.1～0.2モル/L程度となる量である場合が多い。

【0034】反応温度は、例えば、-20～10℃、好ましくは-10～0℃程度であり、反応時間は、0.5～6時間、好ましくは1～4時間程度である。反応終了後、例えば、反応生成物に多量の水を添加し、溶媒洗浄などにより精製することにより、前記式(V)で表されるビスアゾ化合物を得ることができる。

【0035】前記式(Ia)で表される高分子のうちp

10

20

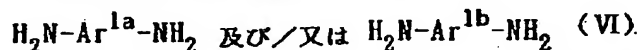
30

40

50

=0の高分子、および前記式(I b)で表される高分子は、下記式(V I)で表される化合物又はその塩を重合\*

\*することにより製造できる。  
【化11】



(式中、 $Ar^{1a}$  および  $Ar^{1b}$  は前記に同じ)

式(V I)で表される化合物のうち、好ましいジアミノ複素環化合物には、2, 5-ジアノビリジンなどのジアミノ複素環化合物が含まれ、好ましいジアミノアリアル化合物には、2~4程度の芳香環が縮合したジアミノ共役系芳香族化合物、例えば、1, 4-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノナフタレンなどのジアミノナフタレンとその塩などが含まれる。

【0036】ジアミノ複素環化合物、ジアミノアリアル化合物又はそれらの塩の重合は、酸化剤の存在下で行なうことができる。酸化剤としては、例えば、過ホウ酸ナトリウム、過ホウ酸カリウムなどの過ホウ酸塩、または過ホウ酸塩とホウ酸との混合物などが使用できる。酸化剤の使用量は、式(V I)で表される化合物又はその塩に対して、2~10倍モル、好ましくは2~5倍モル程度である。また、ホウ酸を使用する場合、過ホウ酸塩に対して、0.1~2倍モル、好ましくは0.5~1倍モル程度使用される。

【0037】反応は、通常、溶媒の存在下で行なわれる。溶媒としては、前記化合物又はその塩の良溶媒、例えば、水；メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類；テトラヒドロフランなどのエーテル類；酢酸などの有機酸；塩酸、硫酸などの無機酸；ビリジン、ピロリドン、メチルピロリドンなどの含有窒素化合物；アセトニトリルなどのニトリル類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類；これらの混合溶媒などが挙げられる。好ましい溶媒には、例えば、メタノールなどのアルコール類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類などが含まれる。

【0038】前記式(V I)で表されるジアミノアリアル化合物又はその塩の使用量は、特に制限されないが、0.01~1モル/L、好ましくは0.1~0.5モル/L程度である場合が多い。

【0039】重合温度は、還流温度以下、例えば、30~100℃、好ましくは50~90℃程度であり、重合時間は、例えば、0.5~24時間、好ましくは4~12時間程度である。

【0040】重合により生成したポリマーを、溶媒洗浄などの精製手段により精製することにより、共役系高分子を得ることができる。

【0041】尚、非線形光学効果を有する薄膜は、前記のように基板を陽極として電解重合し、基板上に共役系高分子の被膜を形成する方法や、共役系高分子の溶媒溶液をコーティングする方法により形成できる。前記溶媒としては、共役系高分子に対して良溶媒、例えば、ベ

ンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類；干酸、酢酸等の有機酸；塩酸等の無機酸；テトラヒドロフラン等のエーテル類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；これらの混合溶媒などが挙げられる。

【0042】本発明の非線形光学材料は、高分子の主鎖中にアゾ基を有し、三次の非線形感受率が高い。また、主鎖全体が $\pi$ 電子共役系となり、高い非線形超分極率が得られる。成膜性、成形性に優れるので、特にポリマー中への分散等を行わなくても薄膜やチップを形成できる。そのため、本発明の非線形光学材料は、三次非線形光学材料として優れた特性を有し、三次非線形光学効果を利用する各種光素子、例えば、光双安定素子、光変調・偏向素子、光高調波発生素子、光パラメトリック増幅素子、光パラメトリック周波数変換素子の材料として有用である。

【0043】例えば、双安定光素子は、光が入出力する光学系において、同一の光入力強度に対して、二つの異なった安定な光出力が得られる現象を利用するものであり、光フリップフロップ、光コンバータ、光ADコンバータ、光メモリ、光IC、光計算機、光中継器等への応用が期待されている。本発明の非線形光学材料は、高い三次非線形感受性、非線形超分極率を有するので、高い光双安定性を発現でき、光双安定素子の素材として有用である。また、このような光双安定素子を利用して、光パラメトリック発振素子等を構成することもできる。

【0044】また、成膜性、成形性に優れた本発明の非線形光学材料を用いることにより、上記の様な光素子を小型化、集積化することができる。例えば、基板上に非線形光学効果を有する薄膜を形成して、導波型光素子とすることができる。このような導波型光素子は、素子の小型化、高性能化が可能であり、複数個の素子を単一基板上に組み合わせて回路を構成する光IC、更には、光計算機等への応用が可能である。

【0045】

【発明の効果】本発明の非線形光学材料は、主鎖にアゾ基を有し、また主鎖全体が $\pi$ 電子共役系となっている共役系高分子を含むため、高い三次の非線形感受性及び非線形超分極率を有している。また、製造も容易で、成膜性、成形性に優れる。そのため、三次の非線形光学効果を利用する各種光素子の材料として有用である。

【0046】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例により限定されるものではない。

【0047】実施例1

過塩素酸テトラブチルアンモニウム1ミリモル、2, 2'-アゾビロール1ミリモルをアセトニトリル10mlに溶解し、この溶液に、作用極として表面にアルミニウム蒸着膜を有する石英基板、対向極Pt板を浸漬し、アルゴン雰囲気下、0.2mA/cm<sup>2</sup>の定電流法により電解酸化重合した後、-0.1mA/cm<sup>2</sup>で還元し、メタノールで洗浄した後、減圧乾燥することによ

元素分析：R=Hである前記式(Ia1)の高分子について

	H	C	N
測定値(%)	5.0	60.2	34.9
理論値(%)	3.8	60.8	35.4

上記元素分析の結果から、炭素C/窒素N(モル比) = 約2であり、生成物が前記式(Ia1)で表されるポリアゾビロールであることが確認された。

【0050】得られたポリアゾビロールのTHG強度を、エレクトロニクス レターズ(Electronics Letters)第23巻、第11号、第595頁(1987年)記載のメーカ・フリンジ法に従って測定し、三次の非線形感受率 $\chi^{(3)}$ を求めたところ、 $10 \times 10^{-11}$  esuであった。

【0051】尚、得られた高分子膜上にアルミニウムを蒸着して光双安定素子を作成した。この素子に、室温で1.06 $\mu$ mのYAGレーザーを照射して透過光強度を入射光強度の関数として観測したところ、良好な光双安

元素分析：前記式(Ia2)の高分子について

	H	C	N	O
測定値(%)	3.95	50.88	35.20	9.97
理論値(%)	3.80	50.60	35.42	10.18

上記元素分析の結果から、炭素C/窒素N(モル比) = 1.68(理論値1.67)であり、生成した高分子は、前記式(Ia2)で表されるポリアゾビリジンであることが判明した。なお、前記高分子は水和物であり(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>n</sub> · (H<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>で表される。

【0054】得られた高分子1重量部をギ酸100重量部に溶解し、溶液を石英基板にキャスト法により塗布し、乾燥後の厚み300 $\mu$ mの非線形光学効果を有する薄膜を作成した。このもののTHG強度を実施例1と同様にして測定し、三次の非線形感受率 $\chi^{(3)}$ を求めたところ、 $7 \times 10^{-12}$  esuであった。

【0055】この高分子を用いて実施例1と同様にして光双安定素子を作成したところ、実施例1と同様に良好な光双安定性が得られた。

★

元素分析：m=2、p=1の前記式(Ib1)の高分子について

	H	C	N
測定値(%)	4.07	80.22	15.71
理論値(%)	4.23	80.18	15.59

上記元素分析の結果から、炭素C/窒素N(モル比) = 6.0である。また、ESCAのN<sup>1s</sup>の結果から、アミノ基の窒素に由来する398.9eVのピーク、アゾ基に由来する400.2eVのピークが観察された。これ

より、石英基板上にポリアゾビロールからなる厚さ300 $\mu$ mの薄膜を得た。

【0048】尚、石英基板から剥離したポリアゾビロールの赤外線吸収スペクトルおよび元素分析の結果は、次の通りであった。

【0049】IR(KBr) $\nu$ (cm<sup>-1</sup>): 1578, 1479, 1033, 897, 782

※定性が認められた。

【0052】実施例2

攪拌装置、冷却環および温度計を備えた3ツ口フラスコに、2, 5-ジアミノビリジン二塩酸塩0.58g、過ホウ酸ナトリウム四水和物1.41g、ホウ酸0.36gおよび水6mlを仕込んで溶解し、攪拌しながら、45℃で8時間反応させた。反応混合液を吸引濾過し、黒色の固体を得た。この固体を沸騰水で十分に洗浄した後、さらにメタノールで洗浄し、100℃で減圧乾燥し、ポリアゾビリジンの水和物0.20gを得た。

【0053】IR(KBr) $\nu$ (cm<sup>-1</sup>): 1625, 1562, 1503, 1398, 1341, 1298, 1240, 1130, 1012, 830

★【0056】実施例3

攪拌装置、冷却環および温度計を備えた3ツ口フラスコに、1, 4-ジアミノナフタレン二塩酸塩0.34g、過ホウ酸ナトリウム四水和物0.70g、ホウ酸0.18gおよびメタノール4mlを仕込んで溶解し、攪拌しながら、70℃で7時間反応させた。反応混合液を吸引濾過し、黒色の固体を得た。この固体を沸騰水で十分に洗浄した後、さらにメタノールで洗浄し、100℃で減圧乾燥し、ポリアミノアゾナフタレン0.13gを得た。

【0057】IR(KBr) $\nu$ (cm<sup>-1</sup>): 1636, 1599, 1579, 1516, 1453, 1420, 1339, 1315, 1212, 762

らのデータから、生成物は、ポリアミノアゾナフタレンであることが確認された。

【0058】得られた高分子1重量部をN-メチルピロリドン100重量部に溶解し、溶液を石英基板にキャス

ト法により塗布し、乾燥後の厚み $300\mu\text{m}$ の薄膜を作成した。このもののTHG強度を実施例1と同様にして測定し、三次の非線形感受率 $\chi^{(3)}$ を求めたところ、 $1.2 \times 10^{-12} \text{esu}$ であった。

【0059】この高分子を用いて実施例1と同様にして光双安定素子を作成したところ、実施例1と同様に良好な光双安定性が得られた。

【0060】実施例4

元素分析： $m=3$ 、 $p=1$ の前記式(1b2)の高分子について

	H	C	N
測定値(%)	4.33	79.53	16.13
理論値(%)	4.15	79.60	16.25

上記元素分析の結果から、炭素C/窒素N(モル比)=5.7である。また、ESCAの $N^{1s}$ の結果から、アミノ基の窒素に由来する $398.9 \text{eV}$ のピーク、アゾ基に由来する $399.9 \text{eV}$ のピークが観察された。これらのデータから、生成物は、ポリアミノアゾナフタレンポリマーであることが確認された。

【0062】得られた高分子1重量部をN-メチルピロリドン100重量部に溶解し、溶液を石英基板にキャスト法により塗布し、乾燥後の厚み $300\mu\text{m}$ の薄膜を作成した。このもののTHG強度を実施例1と同様にして測定し、三次の非線形感受率 $\chi^{(3)}$ を求めたところ、 $6 \times 10^{-12} \text{esu}$ であった。

【0063】この高分子を用いて実施例1と同様にして光双安定素子を作成したところ、実施例1と同様に良好な光双安定性が得られた。

【0064】実施例5

攪拌装置、冷却環および温度計を備えた3ツ口フラスコに、p-フェニレンジアミン2.16gにリン酸溶液( $d=1.7$ )を加え、加熱しながら溶解し、溶液を約 $-5^\circ\text{C}$ に冷却した後、濃硫酸30mlと亜硝酸ナトリウム2.88gから合成したニトロシル硫酸を滴下し、滴下終了後、30分間反応させた。反応混合液に42%の※

元素分析： $R=H$ である前記式(1c1)の高分子について

	H	C	N
測定値(%)	3.62	51.43	24.95
理論値(%)	3.04	51.28	25.68

上記元素分析の結果から、炭素C/窒素N(モル比)=2.40(理論値2.33)であり、電解酸化重合により生成した高分子は、前記式(1c1)で表されるビスアゾピロリルフェニレンを繰返し単位として含む高分子ポリ(ビスアゾピロリルベンゼン)であることが判明した。このもののTHG強度を実施例1と同様にして測定

※1,4-ジアミノナフタレン二塩酸塩に代えて、2,6-ジアミノナフタレン二塩酸塩を用いる以外、実施例3と同様にして、ポリアミノアゾナフタレン0.15gを得た。

【0061】IR(KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 1618, 1602, 1587, 1527, 1432, 1388, 1343, 1245, 1143, 855, 836, 81

\* 0

※テトラフオロホウ酸溶液40mlを添加し、析出した結晶を濾過し、メタノールで洗浄した後、減圧乾燥し、1,4-ベンゼンビスジアゾニウム塩を得た。

【0065】ピロール0.2gとアセトニトリル8mlとの溶液を $-10^\circ\text{C}$ に冷却し、この溶液にビスジアゾニウム塩0.46gを徐々に添加し、1時間攪拌してカップリング反応を行ない、1,4-ビス(2-ピロリルアゾ)ベンゼンを含むアセトニトリル溶液を得た。

【0066】過塩素酸テトラブチルアンモニウム及び2,2'-アゾピロールを含む実施例1のアセトニトリル溶液に代えて、前記1,4-ビス(2-ピロリルアゾ)ベンゼンを含むアセトニトリル溶液に過塩素酸テトラブチルアンモニウムを溶解した溶液を用いて電解酸化重合する以外、実施例1と同様にして、厚さ $300\mu\text{m}$ の薄膜を作成した。

【0067】なお、電解酸化重合により生成した高分子の赤外線吸収スペクトル及び元素分析の結果は次の通りであった。

【0068】IR(KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 1594, 1540, 1506, 1486, 1404, 1339, 1236, 1169, 1135, 1048, 926, 836, 787

し、三次の非線形感受率 $\chi^{(3)}$ を求めたところ、 $1.5 \times 10^{-12} \text{esu}$ であった。

【0069】この高分子を用いて実施例1と同様にして光双安定素子を作成したところ、実施例1と同様に良好な光双安定性が得られた。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**